

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-328504

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12	N	7036-2K		
C 0 8 G 73/10	NTF	9285-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-125450

(22) 出願日 平成3年(1991)4月26日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武

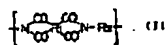
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド光導波路

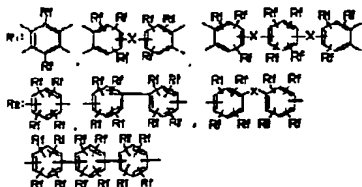
(57) 【要約】

【目的】 従来の石英系光導波路、プラスチック系光導波路では得ることのできない耐熱性が良好な低損失光導波路を提供する。

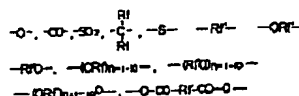
【構成】 一般式 (I) で表される全フッ素化ポリイミドを構成要素とするポリイミド光導波路。



(ここで R₁ はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、R₂ は芳香族基)



(ここで R₁ はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、R₂ は芳香族基)



(ここで R₁ はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、R₂ は芳香族基、R¹ はパーフルオロアルキル基を示す。)

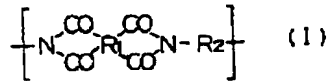
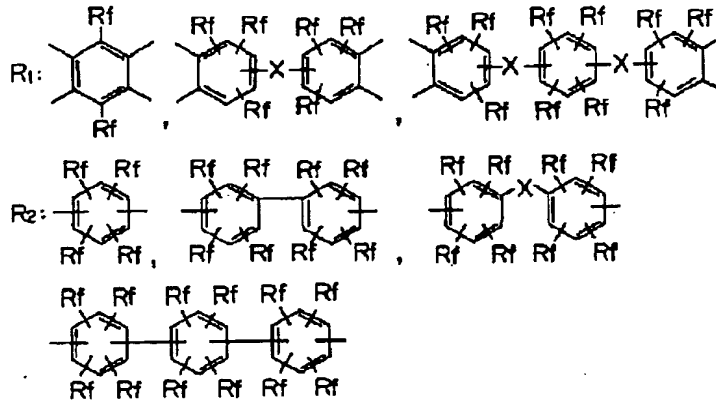
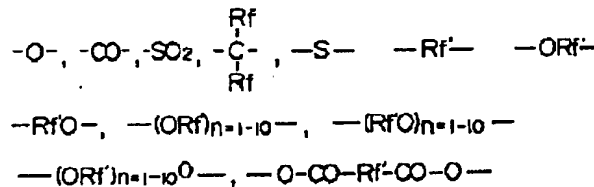
【特許請求の範囲】

*導波路。

【請求項1】 一般式(1)で表される全フッ素化ポリ

【化1】

イミドを構成要素とすることを特徴とするポリイミド光*

(ここで式中R₁、R₂は下記の構造式:ここで式中R_fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式:ここで式中R_fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基 R_f' はパーフルオロアルキレン基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光導波路に関し、特に耐熱性に優れ、かつ光の波長が近赤外領域で損失の少ないプラスチック系光導波路に関する。

【0002】

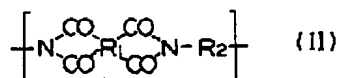
【従来の技術】 低損失光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、種々の光通信用部品の開発が望まれている。またこれら光部品を高密度に実装する光配線技術、特に光導波路技術の確立が望まれている。一般に、光導波路には、①光損失が小さい、②製造が容易、③耐熱性に優れている、等の条件が要求される。低損失な光導波路としては石英系が主に検討されている。光ファイバで実証済みのように石英は光透過性が極めて良好であるため、光導波路とした場合も波長1.3μmにおいて、0.1dB/cm以下の低損失化が達成されている。しかしその反面、光導波路の作製に長時間を必要とする、作製時に高温が必要である、大面積化が困難であるなどの製造上の問題点がある。これに対してポリメチ

ルメタクリレート (PMMA) などのプラスチック系光導波路は低い温度で成形が可能であり、低価格が期待できる。しかし、耐熱性に劣る、長波長で十分な低損失化が達成されていない、などの欠点がある。

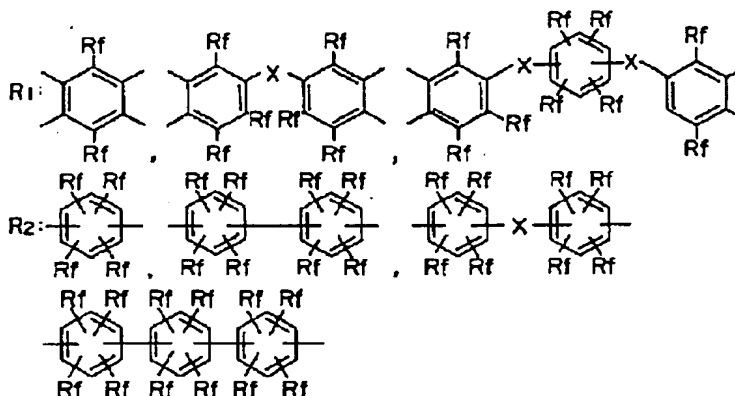
【0003】 プラスチックをオプトエレクトロニクスIC (OEIC) における光導波路など、近赤外域 (波長=0.8~2.5μm) での化学材料として用いる場合、無機系の材料と比較してまず問題となるのは大きな光損失である。プラスチックにおける損失原因には大きく分けて光の散乱と光の吸収の2つがある。また、光通信に用いられる波長が今後、長波長域へ移る (0.85μmから1.3μm~1.5μmへ) に従って、後者の原因、つまり分子構造に本質的な振動吸収による損失が支配的となり、プラスチック光学材料の光導波特性に大きな制約をもたらすものと考えられる。特にPMMAやポリスチレン (PS) のように、分子鎖内に炭素-水素結合 (C-H結合) を有するものは赤外振動の高調波の吸収強度が減衰しにくいこともあって、近赤外域での光損失は大きなものとなっている。このC-H結合に起因する

高調波を小さくし、かつ長波長側へシフトさせるためには、分子鎖内の水素を重水素(D)あるいはフッ素(F)で置換することが提案されており、PMMAやPS中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料については具体的な検討がすでになされている【例えば戒能俊邦、アプライド フィジクス レターズ (Appl. Phys. Lett.) 第48巻757頁1986年 参照】。しかし、これらのプラスチック光学材料は、例えば基盤上でのOEIC作製に必要な耐熱性(260℃)を持たないため、光電子集積回路等に適用するには行程上の種々の工夫が必要である。

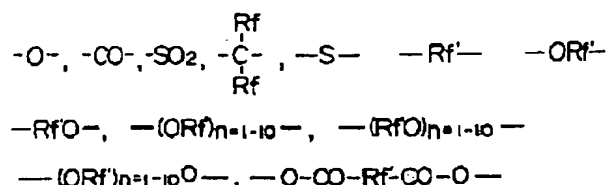
【0004】一方、ポリイミドは種々の有機ポリマーの中で耐熱性に優れているため、宇宙、航空分野から電子通信分野まで幅広く使われ始めている。特に最近では、単に耐熱性に優れているだけでなく、用途に応じて種々の性能を合わせ持つことが期待されており、光学材料への適用も検討(IBM、ハネウェル、NTT)され始めている。ポリイミドにフッ素を導入して光透過性を向上させ、これを光導波路とすることは特願平2-110500号で述べられている。しかしこれまでに検討された*20



(ここで式中R₁、R₂は下記の構造式:



ここで式中R_fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式:



ここで式中R_fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、
R_f'はパーフルオロアルキレン基を示す。))

【0007】本発明は、プラスチック中で最も高い耐熱性を有するポリイミドを光導波路のコア層、クラッド層のいずれかまたは両方に用いることを特徴とする。ポリ

*全てのポリイミドは分子鎖中にフェニル基のC-H結合を有するため、C-H結合の伸縮振動の高調波あるいはC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音が表われ、近赤外域にはなお大きな吸収ピークが存在している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】即ち、近赤外域でのOEIC用光学材料として用いるプラスチック材料には、耐熱性の不足とC-H結合の存在に基づく大きな光損失という問題があった。本発明はこのような現状に堪がみてなされたものであり、その目的は光電子集積回路を作製するに十分な耐熱性があり、近赤外域において光透過損失の極めて少ない光導波路を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、ポリイミド光導波路に関する発明であって、下記一般式(II)で表わされる全フッ素化ポリイミドを構成要素とすることを特徴とする。

【化2】

イミドの耐熱温度は300℃以上であり、電子材料として重要な特性であるハンダ耐熱性は十分に保持している。さらにスピンコート法により、容易に大面積導波路

5
が作製できるという利点を持ち、導波路の低価格化が可能である。またポリイミド導波路の作製温度は通常400℃以下であるため、石英、シリコン以外にポリイミドなどすでに電気配線基板として使用されている汎用の基板上にも作製できるという利点を有している。一方、既に上市されているポリイミドはC-H結合があるために近赤外領域に光吸収を有し、光損失が大きくなること、吸湿性が高く、使用時に屈折率が変化することなどの欠点がある。

【0008】本発明者らは光導波路の適用を目指して種々のポリイミドを合成し適用性を検討した結果、以下に示すフッ素化ポリイミド群において光損失の少ない良好な光導波路が形成できることを見いだした。即ち、テトラカルボン酸またはその誘導体とジアミンから得られるポリイミドにおいて前記構造式(II)で現されるポリイミドを光導波路の構成要素として用いることである。

【0009】前記構造式(II)の全フッ素化ポリイミドを製造する時に使用するテトラカルボン酸またはその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-オキシビスフタル酸等が挙げられる。この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した全フッ素酸二無水物である1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号に記載されている。

【0010】また前記構造式(II)の全フッ素化ポリイミドを製造する時に使用するジアミンとしては、分子内のアミノ基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよく、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1,

3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルホン、ヘキサフルオロ-2, 2'-(ビストリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、等が挙げられる。

【0011】本発明に使用する全フッ素化ポリイミドの前駆体である全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンとテトラカルボン酸またはその誘導体とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸またはその誘導体を混合して用いる場合がある。その場合は、複数のまたは単一のジアミンのモル数の合計と複数または単一のテトラカルボン酸またはその誘導体のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。前述のポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は5~40重量%(10~25重量%であることを好ましい)、また前記ポリマー溶液の回転粘度(25℃)は、50~500ポアズであることが好適である。

【0012】本発明の低光損失率全フッ素化ポリイミドのフィルム製造法としては、通常のポリイミドの製造法が使用できる。例えば、ポリアミド酸溶液を、アルミ板上にスピンコートし、窒素雰囲気下で70℃から350℃まで段階的に加熱(70℃2時間、160℃1時間、250℃30分、350℃1時間)し、イミド化する。

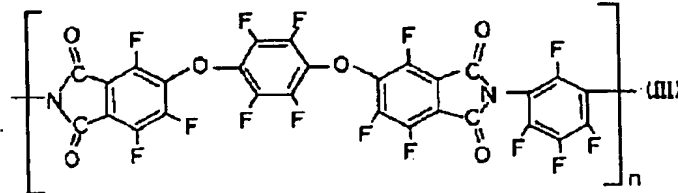
【0013】本発明の光導波路の構造は、一般に製造されている全ての光導波路と同様でよく、例えばファイバ型、平面型、リッジ型、レンズ型、埋め込み型等がある。光導波路のコア材とクラッド材の選択は、光の波長、使用用途に適した屈折率の差になるようにすればよい。

【0014】リッジ型の製造方法について図1を参照しつつ説明する。即ち、図1は本発明によるリッジ型光導波路の作製方法の一例を示す行程である。符号1は基板、2はコア層、3はアルミニウム層、4はレジスト層を意味する。シリコン等の基板1の上に本発明の構成要素であるポリイミドが形成可能なポリアミド酸を所定の厚さに塗布し、加熱キュアすることによりコア層2を得る。次に、蒸着によりアルミニウム層3をつけた後に、レジスト塗布、プリベーク、露光、現像、アフターベークを行い、パターニングされたレジスト層4を得る。レジスト層4により保護されていないアルミニウムをウェットエッチングにより除去した後、アルミニウム層3で保護されていないポリイミドをドライエッチングにより除去する。最後に残ったアルミニウム層3をウェットエ

ッティングで除去し、光導波路を得る。このようにして下部クラッド層が基板のシリコン等、コア層が本発明の構成要素であるポリイミド、上部クラッド層が空気層のリッジ型光導波路が得られる。

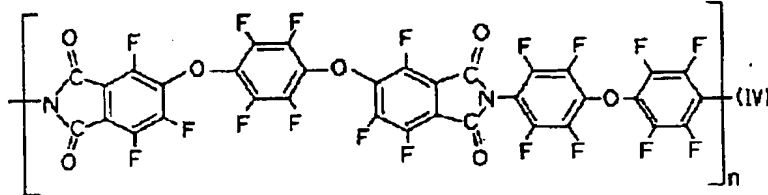
【0015】また、図2に示したように、図1のコア層2を形成する前に、コア層2よりも屈折率の小さい本発明の構成要素であるポリイミド層5を形成しておき、以下、前述した図1と同様の行程を行うことで、下部クラッド層、コア層が本発明の構成要素であるポリイミド、上部クラッド層が空気層のリッジ型光導波路が得られる。

【0016】また図3に示したように図2のリッジ型光導波路にコア層よりも屈折率の小さい本発明の構成要素であるポリイミドで構成される上部クラッド層6を形成することにより、下部クラッド層、コア層、上部クラッド層が共に本発明の構成要素であるポリイミドの埋め込*



その後、最高温度350℃迄熱処理をした。このようにして下部クラッド層がシリコン酸化層、コア層が構造式(III)で示されるポリイミド、上部クラッド層が空気層の最も単純な平面型光導波路が得られた。この光導波路に波長0.63μmの光を通してストリーク光散乱法で光伝搬損失を測定した結果、損失は従来の平面型光導波路(比較例1)の値より小さくなった。

※



その後、最高温度350℃迄熱処理をした。このようにして下部クラッド層がシリコン酸化層、コア層が構造式(IV)で示されるポリイミド、上部クラッド層が空気層の最も単純な平面型光導波路が得られた。この光導波路に波長0.63μmの光を通してストリーク光散乱法で光伝搬損失を測定した結果、損失は0.85dB/cm以下であった。

【0020】(実施例3) 実施例1で作製した平面型光導波路の上に電子ビーム蒸着機により、アルミニウムを0.3μmつけた後レジスト加工を行った。まず通常のポジ型レジストをスピンコート法により塗布した後、約95℃でプリバークを行った。次ぎに線幅10μm、長さ60mmのパターン形成用マスクを通して超高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した後、ポジ型レジスト用の現像液を用いて現像した。その後、135℃でアフト

*み型光導波路が得られる。

【0017】

【実施例】引き続き幾つかの実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。なお種々のポリイミドの組み合わせにより、また種々の光導波路構造により数限りない本発明のポリイミド系光導波路が得られることは明かであり、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、光伝搬損失は作製した光導波路に波長0.63μmおよび1.3μmの光を通してストリーク光散乱法またはカットバック法で測定した。

【0018】(実施例1) 表面が酸化シリコン層である直径3インチのシリコンウェハに下記構造式(II)で示されるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc10wt%溶液を加熱後の膜厚が10μmになるようにスピンコート法により塗布した。

【化3】

※【0019】(実施例2) 表面が酸化シリコン層である直径3インチのシリコンウェハに下記構造式(IV)で示されるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc10wt%溶液を加熱後の膜厚が10μmになるようにスピンコート法により塗布した。

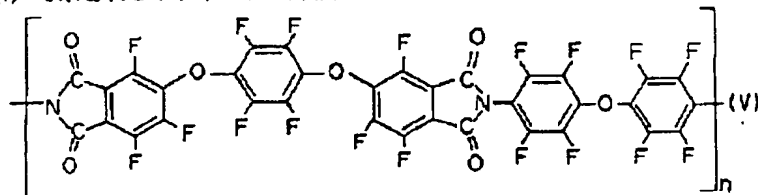
【化4】

ーバークをした。次ぎにレジストでコートされていないアルミニウムのウェットエッチングを行った。洗浄乾燥後、ドライエッチング装置を用いてポリイミドのRIE加工を行った。最後にポリイミドの上層にあるアルミニウムを上記したエッチング液で除去し、下部クラッド層がシリコン酸化層、コア層がポリイミド、上部クラッド層が空気層のリッジ型光導波路が得られた。この光導波路に波長1.3μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した。その結果、損失は従来のリッジ型光導波路(比較例2)の値より小さくなった。

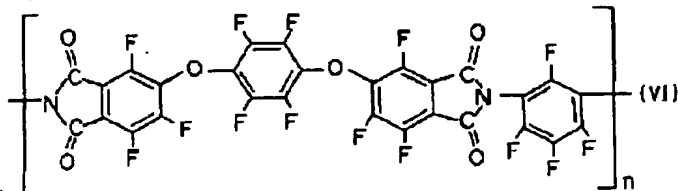
【0021】(実施例4) 実施例3において、実施例1の平面型導波路の代わりに実施例2の平面型導波路を用いて実施例3と同様の方法で下部クラッド層がシリコン酸化層、コア層がポリイミド、上記クラッド層が空気層のリッジ型光導波路が得られた。この光導波路に波長

1.3 μm の光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した。その結果、損失は従来のリッジ型光導波路(比較例2)の値より小さくなった。

【0022】(実施例5)直径3インチのシリコンウェハに下記構造式(V)で示されるポリイミドの前駆体*



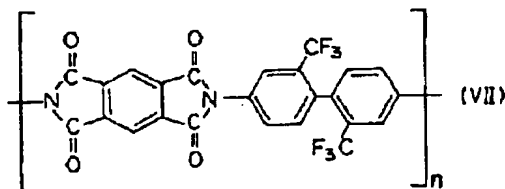
この塗膜を最高温度350℃で熱処理をして下部クラッド層を形成した。引き続きこの下部クラッド層上に下記構造式(VI)で示されるポリイミドの前駆体であるボ※



この塗膜を最高350℃まで熱処理をしてコア層を形成した。次に実施例3と同様の方法によりコア層を加工した。さらにこの上に下部クラッド層と同じポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc10wt%溶液を加熱後の膜厚が30 μm になるようにスピンコート法により塗布した。この塗膜を最高温度350℃まで熱処理して上部クラッド層を形成した。このようにしてコア層に本発明の構成要素であるポリイミドを用いた埋め込み型光導波路が得られた。この光導波路に波長1.3 μm の光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した結果、損失は従来の埋め込み型光導波路(比較例3)の値より小さくなった。

【0023】(比較例1)表面が酸化シリコン層である直径3インチのシリコンウェハに下記構造式(VII)で示されるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc10wt%溶液を加熱後の膜厚が10 μm になるようにスピンコート法により塗布した。

【化7】



*であるポリアミド酸のDMAc10wt%溶液を加熱後の膜厚が30 μm になるようにスピンコート法により塗布した。

【化5】

※リアミド酸のDMAc10wt%溶液を加熱後の膜厚が10 μm になるようにスピンコート法により塗布した。

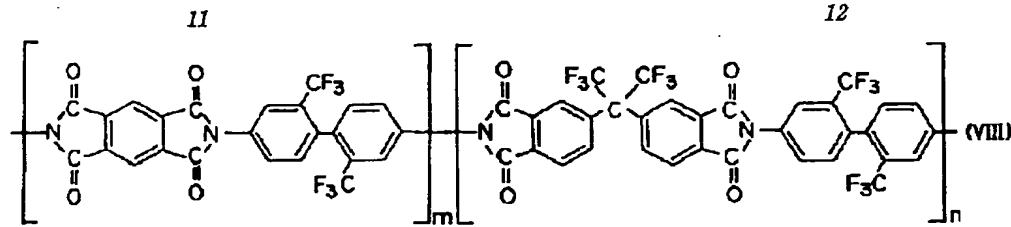
【化6】

その後、最高温度350℃迄熱処理をした。このようにして下部クラッド層がシリコン酸化層、コア層が構造式(VII)で示されるポリイミド、上部クラッド層が空気層の最も単純な平面型光導波路が得られた。この光導波路に波長0.63 μm の光を通してストリーク光散乱法で光伝搬損失を測定した結果、損失は0.85 dB/cmであった。

【0024】(比較例2)実施例3において、実施例1の平面型導波路の代わりに比較例1の平面型導波路を用いて実施例3と同様の方法で下部クラッド層がシリコン酸化層、コア層がポリイミド、上部クラッド層が空気層のリッジ型光導波路が得られた。この光導波路に波長1.3 μm の光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した結果、損失は0.30 dB/cmであった。

【0025】(比較例3)直径3インチのシリコンウェハに下記構造式(VIII)で示されるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc10wt%溶液を加熱後の膜厚が30 μm になるようにスピンコート法により塗布した。

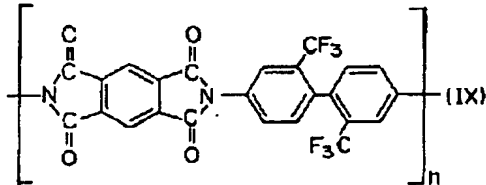
【化8】



(ここで $m:n$ は 99:1 である。)

この塗膜を最高温度 350℃で熱処理をして下部クラッド層を形成した。引き続いてこの下部クラッド層上に下記構造式 (IX) で示されるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の DMAc 10wt% 溶液を加熱後の膜厚が 10 μm になるようにスピンコート法により塗布した。

【化9】



この塗膜を最高 350℃まで熱処理をしてコア層を形成した。次に実施例3と同様の方法によりコア層を加工した。さらにこの上に下部クラッド層と同じポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の DMAc 10wt% 溶液を加熱後の膜厚が 30 μm になるようにスピンコート法により塗布した。この塗膜を最高温度 350℃まで熱処理して上部クラッド層を形成した。このようにしてポリイミドを用いた埋め込み型光導波路が得られた。この光導波路に波長 1.3 μm の光を通してカットバック法で光伝

搬損失を測定した結果、損失は 0.1 dB/cm であった。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば従来の石英系光導波路、プラスチック系光導波路では得ることのできない耐熱性が良好な低損失光導波路を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるリッジ型光導波路の作製方法を順を追って示した断面図である。

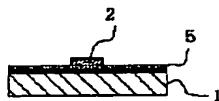
20 【図2】本発明のポリイミドを下部クラッド、及びコアに用いたリッジ型光導波路の断面図である。

【図3】本発明のポリイミドを下部クラッド、コア、及び上部クラッドに用いた埋め込み型光導波路の断面図である。

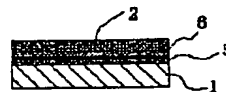
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コア層
- 3 アルミニウム層
- 4 レジスト層
- 5 下部クラッド層
- 6 上部クラッド層

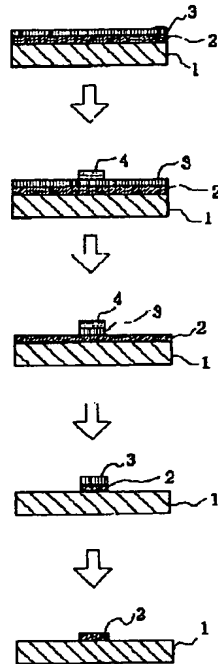
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 下川 房男

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内